

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

19.3.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 3月 28日

出願番号
Application Number: 特願 2003-091118

[ST. 10/C]: [JP 2003-091118]

出願人
Applicant(s): 鐘淵化学工業株式会社

REC'D 13 MAY 2004

WIPO PCT

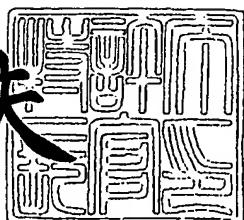


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 4月 22日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 OSK-5036
【提出日】 平成15年 3月28日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08L 33/10
C08L 33/12
C08F220/08
C08F220/10

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西5丁目5-35-308
【氏名】 武貞 健太郎

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県滋賀郡志賀町小野水明1-9-12
【氏名】 真鍋 貴雄

【特許出願人】

【識別番号】 000000941
【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社
【代表者】 武田 正利

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005027
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 アクリル系重合体組成物

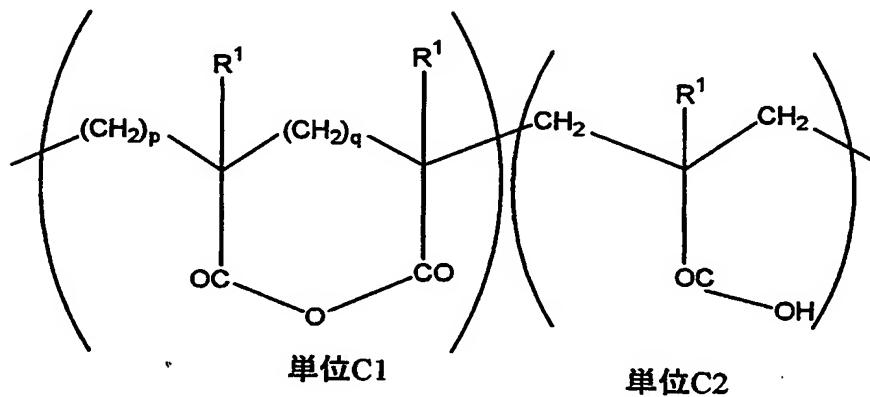
【特許請求の範囲】

【請求項1】 組成物全体において、(A) アクリル系ブロック共重合体50～90重量%と、(B) ポリオルガノシロキサンゴム、又はポリオルガノシロキサンゴムとアクリル酸アルキルゴムの混合物を主成分とするコア、及びメタアクリル酸アルキル、アクリル酸アルキル、ステレンからなる群より選ばれる少なくとも一つの単量体を主成分とする重合体をシェルとしたコア・シェル粒子50～10重量%からなる組成物。

【請求項2】 アクリル系ブロック共重合体(A)が(a)アクリル系重合体ブロックおよび(b)メタアクリル系重合体ブロックからなり、少なくとも一方の重合体ブロックの主鎖中に、(c)

一般式(1)：

【化1】



(式中、R¹は水素原子またはメチル基で、互いに同一でも異なっていてもよい、pは0または1の整数、qは0～3の整数)で表わされる酸無水物基を含有する単位(c1)および/又はカルボキシリル基を含有する単位(c2)からなる単位を有することを特徴とする請求項1記載の組成物。

【請求項3】 アクリル系ブロック共重合体(A)全体中、(d)カルボキシリル基を含有する単位(c2)を0.1～50重量%含有することを特徴とする請求項1又は2何れかに記載の組成物。

【請求項4】 アクリル系ブロック共重合体（A）全体中、（a）アクリル系重合体ブロック40～90重量%と（b）メタアクリル系重合体ブロック60～10重量%からなることを特徴とする請求項1～3何れかに記載の組成物。

【請求項5】 アクリル系重合体ブロック（a）全体中、アクリル酸ブチル、アクリル酸エチルおよびアクリル酸2-メトキシエチルからなる群より選ばれる少なくとも1種の単量体50～100重量%並びにこれらと共に重合可能な他のアクリル酸エステルおよび／又は他のビニル系単量体0～50重量%からなることを特徴とする請求項1～4何れかに記載の組成物。

【請求項6】 アクリル系重合体ブロック（a）全体中、アクリル酸2-メトキシエチル10～90重量%、及びアクリル酸ブチル10～90重量%、更に任意成分としてアクリル酸エチル0～80重量%を含有することを特徴とする請求項1～5何れかに記載の組成物。

【請求項7】 アクリル系ブロック共重合体（A）が、原子移動ラジカル重合により製造されたブロック共重合体であることを特徴とする請求項1～6何れかに記載の組成物。

【請求項8】 コア全体中のポリオルガノシロキサンゴム含量が50～100重量%、アクリル酸アルキルゴム含量が50～0重量%であるコア60～97重量%と、シェル全体中のメタアクリル酸アルキル含量が5～98重量%、アクリル酸アルキル含量が95～2重量%であるシェル40～3重量%からなることを特徴とするコア・シェル粒子（B）であって、該コア・シェル粒子（B）を含有することを特徴とする請求項1～7何れかに記載の組成物。

【請求項9】 アクリル系ブロック共重合体（A）、コア・シェル粒子（B）、（C）滑剤、および／又は（D）無機充填剤からなる樹脂組成物。

【請求項10】 請求項9記載の樹脂組成物であって、アクリル系ブロック共重合体（A）を100重量部に対し、コア・シェル粒子（B）15～100重量部、（C）滑剤0.1～10重量部、および／又は（D）無機充填剤0.1～100重量部からなる請求項9に記載の樹脂組成物。

【請求項11】 請求項1～8何れかに記載の組成物、又は請求項9～10何れかに記載の樹脂組成物を用いた、自動車用、家庭用電気製品用または事務用

電気製品用成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、柔軟性に富み、成形加工性に優れ、機械物性に非常に優れ、且つ低温特性と耐油性を併せ持つアクリル系ブロック共重合体とコア・シェル粒子からなる組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、熱可塑性エラストマーは、成形性（成形サイクル）、リサイクル性などの点から柔軟性とゴム弾性に優れる加硫ゴムにかわって使用されるようになってきている。各種の熱可塑性エラストマーの中でも、軽量性、耐環境汚染性、経済性の面からオレフィン系熱可塑性エラストマーの使用量が増加してきているが、オレフィン系熱可塑性エラストマーは、加硫ゴムに比べて耐候性、耐油性、耐オゾン性、が充分でなく、前記要求特性が必要とされる部品には使用することが難しい。そこで前記要求特性を満たす熱可塑性エラストマーとしてアクリル系ブロック共重合体からなる組成物が提案されている。（たとえば特許文献1参照）。

しかしながら、前記アクリル系ブロック共重合体からなる組成物は、耐油性はあるものの、低温特性が充分ではなかった。一方、アクリルゴム系やブタジエンゴム系のコア／シェル型グラフト共重合体をポリ塩化ビニル樹脂に添加した組成物（特許文献2）やS iゴム系のコア／シェル型グラフト共重合体をポリブチレンテレフタート樹脂に添加した組成物（特許文献3）が提案されているが、これらは低温特性は改善されているものの、耐油性が充分ではなかった。自動車用部品などでは、耐油性や低温特性、耐熱性などを併せ持つ事が要求されるが、一般的に耐油性と低温特性は相反する物性であり（非特許文献1を参照）、耐油性と低温特性を両立する熱可塑性エラストマーの開発が望まれていた。

【0003】

【特許文献1】

特開2002-60584号公報

【0004】**【特許文献2】**

特開平7-188493号公報

【0005】**【特許文献3】**

特開2002-22662号公報

【0006】**【特許文献4】**

WO02/68482

【0007】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明は、柔軟性に富み、成形加工性に優れ、機械物性に非常に優れ、且つ低温特性と耐油性を併せ持つアクリル系ブロック共重合体とコア・シェル粒子からなる組成物を開発することを目的とする。

【0008】**【課題を解決するための手段】**

本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、組成物全体において、(A) アクリル系ブロック共重合体50～90重量%と、(B) ポリオルガノシロキサンゴム、又はポリオルガノシロキサンゴムとアクリル酸アルキルゴムの混合物を主成分とするコア、及びメタアクリル酸アルキル、アクリル酸アルキルからなる群より選ばれる少なくとも一つの单量体を主成分とする重合体をシェルとしたコア・シェル粒子50～10重量%からなる組成物を成形して製品にすることにより柔軟性に富み、成形加工性に優れ、機械物性に非常に優れ、且つ低温特性と耐油性を併せ持つことを見出し、本発明を完成するにいたった。

【0009】

即ち、本発明の第1は、組成物全体において、(A) アクリル系ブロック共重合体50～90重量%と、(B) ポリオルガノシロキサンゴム、又はポリオルガノシロキサンゴムとアクリル酸アルキルゴムの混合物を主成分とするコア、及びメタアクリル酸アルキル、アクリル酸アルキル、スチレンからなる群より選ばれ

る少なくとも一つの単量体を主成分とする重合体をシェルとしたコア・シェル粒子50～10重量%からなる組成物に関する。好ましい実施態様は、

- (1) アクリル系ブロック共重合体(A)が(a)アクリル系重合体ブロックおよび(b)メタアクリル系重合体ブロックからなり、少なくとも一方の重合体ブロックの主鎖中に、(c)一般式(1)で表わされる酸無水物基を含有する単位(c1)および/又はカルボキシル基を含有する単位(c2)からなる単位を有すること、
$$(1) -CH_2-C(=O)-CH_2-$$
- (2) アクリル系ブロック共重合体(A)全体中、(d)カルボキシル基を含有する単位(c2)を0.1～50重量%含有すること、
- (3) アクリル系ブロック共重合体(A)全体中、(a)アクリル系重合体ブロック40～90重量%と(b)メタアクリル系重合体ブロック60～10重量%からなること、
- (4) アクリル系重合体ブロック(a)全体中、アクリル酸ブチル、アクリル酸エチルおよびアクリル酸2-メトキシエチルからなる群より選ばれる少なくとも1種の単量体50～100重量%並びにこれらと共に重合可能な他のアクリル酸エステルおよび/又は他のビニル系単量体0～50重量%からなること、
- (5) アクリル系重合体ブロック(a)全体中、アクリル酸2-メトキシエチル10～90重量%、及びアクリル酸ブチル10～90重量%、更に任意成分としてアクリル酸エチル0～80重量%を含有すること、
- (6) アクリル系ブロック共重合体(A)が、原子移動ラジカル重合により製造されたブロック共重合体であること、
- (7) コア全体中のポリオルガノシロキサンゴム含量が50～100重量%、アクリル酸アルキルゴム含量が50～0重量%であるコア60～97重量%と、シェル全体中のメタアクリル酸アルキル含量が5～98重量%、アクリル酸アルキル含量が95～2重量%であるシェル40～3重量%からなることを特徴とするコア・シェル粒子(B)であって、該コア・シェル粒子(B)を含有すること、を特徴とする上記記載の組成物に関する。

【0010】

本発明の第2は、アクリル系ブロック共重合体(A)、コア・シェル粒子(B

)、(C) 滑剤、および／又は(D) 無機充填剤からなる樹脂組成物に関する。好ましい実施態様は、上記記載の樹脂組成物であって、アクリル系ブロック共重合体(A)を100重量部としてコア・シェル粒子(B)15~100重量部、(C)滑剤0.1~10重量部、および／又は(D)無機充填剤0.1~100重量部からなる樹脂組成物に関する。

【0011】

本発明の第3は、上記記載の組成物を用いた、自動車用、家庭用電気製品用または事務用電気製品用成形品に関する。

【0012】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明の組成物について詳細に説明する。

【0013】

<アクリル系ブロック共重合体(A)>

ブロック共重合体(A)の構造は、線状ブロック共重合体であってもよく、分岐状(星状)ブロック共重合体であってもよく、これらの混合物であってもよい。ブロック共重合体(A)の構造は、必要とされるブロック共重合体(A)の物性、ブロック共重合体(A)の低温脆化性を大幅に改善するために使用される可能性のあるコア・シェル粒子(B)などとの組成物に必要とされる加工特性や機械特性などに応じて使いわければよいが、コスト面や重合容易性の点から、線状ブロック共重合体であるのが好ましい。

【0014】

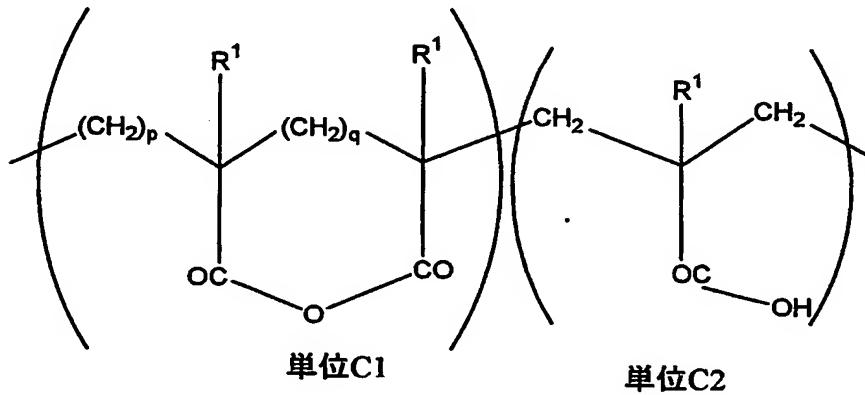
前記線状ブロック共重合体は、いずれの線状ブロック構造のものであってもかまわぬが、その物性または組成物にした場合の物性の点から、アクリル系ブロック共重合体(A)を構成するアクリル系重合体ブロック(a)(以下、いずれも重合体ブロック(a)またはブロック(a)ともいう)およびメタアクリル系重合体ブロック(b)(以下、重合体ブロック(b)またはブロック(b)ともいう)が、一般式： $(a-b)_n$ 、一般式： $b-(a-b)_n$ 、一般式： $(a-b)_n-a$ (nは1~3の整数)で表わされるブロック共重合体よりなる群から選ばらる少なくとも1種のブロック共重合体であることが好ましい。これらの中で

も、加工時の取扱い容易性や、組成物にした場合の物性の点から、a-b型のジブロック共重合体、b-a-b型のトリブロック共重合体またはこれらの混合物が好ましい。

【0015】

一般式（1）：

【化2】



(式中、 R^1 は水素原子またはメチル基で、互いに同一でも異なっていてもよい、 p は0または1の整数、 q は0～3の整数)で表わされる単位(c)は、アクリル系重合体ブロック(a)及びメタアクリル系重合体ブロック(b)の少なくとも一方の重合体ブロックあたりに1個以上含まれていればよく、その数が2個以上の場合には、その单量体が重合されている様式はランダム共重合であってもよくブロック共重合であってもよい。

【0016】

単位(c)のブロック共重合への含有の仕方をb-a-b型のトリブロック共重合体を例にとって表わすと、 $(b/c)-a-b$ 型、 $(b/c)-a-(b/c)$ 型、 $c-b-a-b$ 型、 $c-b-a-b-c$ 型、 $b-(a/c)-b$ 型、 $b-a-c-b$ 型、 $b-c-a-b$ 型などで表わされ、これらのいずれであってもよい。ここで (a/c) とは、ブロック(a)に単位(c)が含有されていることを表わし、 (b/c) とは、ブロック(b)に単位(c)が含有されていることを表わし、 $c-a-$ 、 $a-c-$ とは、ブロック(a)の端部に単位(c)が結合していることを表わす。表現は、 (a/c) 、 (b/c) 、 $c-a-$ 、 $a-$

c-などであるが、これらはいずれもブロック（a）またはブロック（b）に属する。

【0017】

ブロック共重合体（A）の数平均分子量は、30000～500000が好ましく、40000～400000がより好ましく、50000～300000がさらに好ましい。分子量が30000未満であるとエラストマーとして充分な機械特性を発現することができない場合があり、500000を超えると加工特性が低下する場合がある。

【0018】

ブロック共重合体（A）のゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量（M_w）と数平均分子量（M_n）の比（M_w/M_n）としては、1～2であるのが好ましく、1～1.8であるのが更に好ましい。M_w/M_nが2をこえるとブロック共重合体（A）の均一性が低下する場合がある。尚、本発明で、数平均分子量及び重量平均分子量の測定は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用いてクロロホルムを移動相とし、ポリスチレン換算の分子量を求めた。

【0019】

アクリル系ブロック共重合体（A）を構成するアクリル系重合体ブロック（a）とメタアクリル系重合体ブロック（b）との組成比は、要求される物性、組成物の加工時に要求される成形性、およびアクリル系重合体ブロック（a）とメタアクリル系重合体ブロック（b）にそれぞれ必要とされる分子量などから決めればよい。好ましいアクリル系重合体ブロック（a）とメタアクリル系重合体ブロック（b）の組成比の範囲を例示すると、アクリル系重合体ブロック（a）が40～90重量%、更には45～80重量%、特には50～70重量%、メタアクリル系重合体ブロック（b）が60～10重量%、更には55～20重量%、特には50～30重量%であるのが好ましい。アクリル系重合体ブロック（a）の割合が40重量%より少ない場合には、エラストマーとしての機械特性、特に破断伸びが低下したり、柔軟性が低下する場合があり、90重量%より多い場合には、高温でのゴム弾性が低下する場合がある。

【0020】

ブロック共重合体（A）を構成するアクリル系重合体ブロック（a）とメタアクリル系重合体ブロック（b）とのガラス転移温度の関係は、アクリル系重合体ブロック（a）のガラス転移温度を T_{ga} 、メタアクリル系重合体ブロック（b）のそれを T_{gb} とした場合、下式の関係を満たすことが好ましい。

$$T_{ga} < T_{gb}$$

前記重合体ブロック（アクリル系重合体ブロック（a）およびメタアクリル系重合体ブロック（b））のガラス転移温度（ T_g ）は、概略、下記F o xの式にしたがい、重合体ブロックにおける単量体の重量比率を用いて求めることができる。

$$1/T_g = (W_1/T_{g1}) + (W_2/T_{g2}) + \cdots + (W_m/T_{gm})$$

$$W_1 + W_2 + \cdots + W_m = 1$$

（式中、 T_g は重合体ブロックのガラス転移温度を表わし、 T_{g1} 、 T_{g2} 、…、 T_{gm} はそれぞれ重合した単量体（ホモポリマー）のガラス転移温度を表わす。また、 W_1 、 W_2 、…、 W_m はそれぞれ重合した単量体の重量比率を表わす。

【0021】

前記F o xの式における重合した単量体それぞれのガラス転移温度は、たとえば、ポリマー ハンドブック 3版（Polymer Handbook Third Edition）（ウイレイ インターサイエンス（Wiley-Interscience），1989）に記載されており、本明細書ではこの値を用いる。

【0022】

アクリル系ブロック共重合体（A）の具体例としては、たとえば製造例1-2で製造したアクリル系ブロック共重合体と製造例5で製造したコア・シェル粒子の混合物を用いて実施例1で得られたアクリル系ブロック共重合体、製造例3-2で得られたアクリル系ブロック共重合体と製造例5で製造したコア・シェル粒子の混合物を用いて実施例3で得られたアクリル系ブロック共重合体などがあげられる。

【0023】

<アクリル系重合体ブロック (a) >

アクリル系重合体ブロック (a) は、ブロック共重合体ブロック (A) 中のアクリル系重合体ブロック (a) のことであり、メタアクリル系重合体ブロック (b) とのガラス転移温度の関係、 $Tg_a < Tg_b$ を満たすものである。アクリル系重合体ブロック (a) 全体中、アクリル酸エステルを含有する単位を 50 ~ 100 重量%、好ましくは 60 ~ 100 重量% 含有し、単位 (c) の前駆体となる官能基を有する单量体を 0 ~ 50 重量%、好ましくは 0 ~ 40 重量% 含有し、且つこれらと共重合可能な他のビニル系单量体 0 ~ 50 重量%、好ましくは 0 ~ 25 重量% を含有するのが好ましい。前記アクリル酸エステルの割合を含有する単位が 50 重量% 未満であると、アクリル酸エステルを用いる場合の特徴である物性、特に引張り特性の伸びが小さくなる場合がある。

【0024】

アクリル系重合体ブロック (a) に必要とされる分子量は、アクリル系重合体ブロック (a) に必要とされる弾性率とゴム弾性、その重合に必要な時間などから決めればよい。

【0025】

アクリル系重合体ブロック (a) に必要とされる数平均分子量を M_A としてその範囲を例示すると、好ましくは $M_A > 3000$ 、より好ましくは $M_A > 5000$ 、さらに好ましくは $M_A > 10000$ 、とくに好ましくは $M_A > 20000$ 、最も好ましくは $M_A > 40000$ である。ただし、数平均分子量が大きいと重合時間が長くなる傾向があるため、必要とする生産性に応じて設定すればよいが、好ましくは 50000 以下であり、さらに好ましくは 30000 以下である。

【0026】

アクリル系重合体ブロック (a) を構成するアクリル酸エステルとしては、たとえばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 n-プロピル、アクリル酸 n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 n-ペンチル、アクリル酸 n-ヘキシル、アクリル酸 n-ヘプチル、アクリル酸 n-オクチル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、アクリル酸ノニル、アクリル酸デシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ステアリルなどのアクリル酸脂肪族炭化水素（たとえば炭素数 1

～18のアルキル)エステル；アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸イソボルニルなどのアクリル酸脂環式炭化水素エステル；アクリル酸フェニル、アクリル酸トルイルなどのアクリル酸芳香族炭化水素エステル；アクリル酸ベンジルなどのアクリル酸アラルキルエステル、アクリル酸2-メトキシエチル、アクリル酸3-メトキシブチルなどのアクリル酸とエーテル性酸素を有する官能基含有アルコールとのエステル；アクリル酸トリフルオロメチルメチル、アクリル酸2-トリフルオロメチルエチル、アクリル酸2-パーフルオロエチルエチル、アクリル酸2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、アクリル酸2-パーフルオロエチル、アクリル酸パーフルオロメチル、アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、アクリル酸2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、アクリル酸2-パーフルオロヘキシルエチル、アクリル酸2-パーフルオロデシルエチル、アクリル酸2-パーフルオロヘキサデシルエチルなどのアクリル酸フッ化アルキルエステルなどがあげられる。これらは単独で使用してもよく2種以上を組み合わせて使用してもよい。これらのアクリル酸エステルの中でも、低温特性、圧縮永久歪、コストおよび入手しやすさの点から、アクリル酸n-ブチルが好ましい。耐油性と機械特性が必要な場合には、アクリル酸n-エチルが好ましい。低温特性と機械特性と圧縮永久歪が必要な場合には、アクリル酸2-エチルヘキシルが好ましい。機械特性と耐油性および低温特性の点から、アクリル系重合体ブロック(a)全体中、アクリル酸2-メトキシエチル10～90重量%、アクリル酸n-ブチル10～90重量%、アクリル酸n-エチル0～80重量%の混合物が好ましく、更にはアクリル酸2-メトキシエチル15～85重量%、アクリル酸n-ブチル15～85重量%、アクリル酸n-エチル0～70重量%の混合物が好ましい。

【0027】

アクリル系重合体ブロック(a)を構成する前記アクリル酸エステルと共に重合可能なビニル系单量体としては、たとえばメタアクリル酸エステル、芳香族アルケニル化合物、シアン化ビニル化合物、共役ジエン系化合物、ハロンゲン含有不飽和化合物、不飽和ジカルボン酸化合物、ビニルエステル化合物、マレイミド系化合物などがあげられる。

【0028】

前記メタアクリル酸エステルとしては、たとえばメタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、メタアクリル酸n-プロピル、メタアクリル酸n-ブチル、メタアクリル酸イソブチル、メタアクリル酸n-ペンチル、メタアクリル酸n-ヘキシル、メタアクリル酸n-ヘプチル、メタアクリル酸n-オクチル、メタアクリル酸2-エチルヘキシル、メタアクリル酸ノニル、メタアクリル酸デシル、メタアクリル酸ドデシル、メタアクリル酸ステアリルなどのメタアクリル酸脂肪族炭化水素（たとえば炭素数1～18のアルキル）エステル；メタアクリル酸シクロヘキシル、メタアクリル酸イソボルニルなどのメタアクリル酸環式炭化水素エステル；メタアクリル酸ベンジルなどのメタアクリル酸アラルキルエステル；メタアクリル酸フェニル、メタアクリル酸トルイルなどのメタアクリル酸芳香族炭化水素エステル；メタアクリル酸2-メトキシエチル、メタアクリル酸3-メトキシブチルなどのメタアクリル酸とエーテル性酸素を有する官能基含有アルコールとのエステル；メタアクリル酸トリフルオロメチルメチル、メタアクリル酸2-トリフルオロメチルエチル、メタアクリル酸2-パーグルオロエチルエチル、メタアクリル酸2-パーグルオロエチル-2-パーグルオロブチルエチル、メタアクリル酸2-パーグルオロエチル、メタアクリル酸パーグルオロメチル、メタアクリル酸ジパーグルオロメチルメチル、メタアクリル酸2-パーグルオロメチル-2-パーグルオロエチルメチル、メタアクリル酸2-パーグルオロヘキシルエチル、メタアクリル酸2-パーグルオロデシルエチル、メタアクリル酸2-パーグルオロヘキサデシルエチルなどのメタアクリル酸フッ化アルキルエステルなどがあげられる。

【0029】

前記芳香族アルケニル化合物としては、たとえばスチレン、α-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレンなどがあげられる。

【0030】

前記シアン化ビニル化合物としては、たとえばアクリロニトリル、メタクリロニトリルなどがあげられる。

【0031】

前記共役ジエン系化合物としては、たとえばブタジエン、イソプレンなどがあげられる。

【0032】

前記ハロゲン含有不飽和化合物としては、たとえば塩化ビニル、塩化ビニリデン、パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデンなどがあげられる。

【0033】

前記不飽和ジカルボン酸化合物としては、たとえば無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステルおよびジアルキルエステル、フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステルおよびジアルキルエステルなどがあげられる。

【0034】

前記ビニルエステル化合物としては、たとえば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニルなどがあげられる。

【0035】

前記マレイミド系化合物としては、たとえばマレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアリルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミドなどがあげられる。

【0036】

前記共重合可能な単量体は、単独で使用してもよく2種以上を組み合わせて使用してもよい。前記ビニル系単量体は、アクリル系重合体ブロック（a）に要求されるガラス転移温度、弾性率、極性、また、ブロック共重合体（A）が組成物として使用される場合に要求される物性、コア・シェル粒子との相溶性などによって好ましいものを選択することができる。たとえば、耐油性の向上を目的としてアクリロニトリルを共重合させることができる。

【0037】

アクリル系重合体ブロック（a）のガラス転移温度は、好ましくは50℃以下、より好ましくは0℃以下である。ガラス転移温度が50℃より高いと、ブロック共重合体（A）のゴム弾性が低下する場合がある。

【0038】

アクリル系重合体ブロック（a）のガラス転移温度（ T_g ）は、前記F o xの式にしたがい、重合体ブロックを構成する単量体の重量割合を調節することにより行なうことができる。

【0039】

ここで、ガラス転移温度とは、重合体ブロックを構成する各単量体のホモポリマーのガラス転移温度として前述のポリマー ハンドブック 3版に記載の値を用い、各単量体の重合比率を用いて、F o xの式にしたがって求めたものである。

【0040】

アクリル系重合体ブロック（a）の具体例としては、たとえば製造例1-2で製造したアクリル系ブロック共重合体を用いて実施例1で得られたアクリル系ブロック共重合体に含まれるアクリル系重合体ブロック、製造例3-2で製造したアクリル系ブロック共重合体を用いて実施例3で得られたアクリル系ブロック共重合体に含まれるアクリル系重合体ブロックなどがあげられる。

【0041】**<メタアクリル系重合体ブロック（b）>**

メタアクリル系重合体ブロック（b）は、ブロック共重合体（A）中のメタアクリル系重合体ブロック（b）のことであり、アクリル系重合体ブロック（a）とのガラス転移温度の関係、 $T_{g_a} < T_{g_b}$ を満たすものである。所望する物性のブロック共重合体（A）を得やすい点、コストおよび入手のしやすさの点から、メタアクリル系重合体ブロック（b）全体中、メタアクリル酸エステルを含有する単位を0～100重量%、好ましくは0～85重量%を含有し、単位（c）の前駆体となる官能基を有する単量体を0～100重量%、好ましくは15～100重量%含有し、且つこれらと共に重合可能な他のビニル系単量体を0～50重量%、好ましくは0～25重量%含有することが好ましい。

【0042】

メタアクリル系重合体ブロック（b）に必要とされる分子量は、メタアクリル系重合体ブロック（b）に必要とされる凝集力と、その重合に必要な時間などか

ら決めればよい。

【0043】

前記凝集力は、分子間の相互作用（いい換えれば極性）と絡み合いの度合いに依存するとされており、数平均分子量を増やすほど絡み合い点が増加して凝集力が増加する。すなわち、メタアクリル系重合体ブロック（b）に必要とされる数平均分子量を M_B とし、メタアクリル系重合体ブロック（b）を構成する重合体の絡み合い点間分子量を M_{cB} として M_B の範囲を例示すると、凝集力が必要な場合には、好ましくは $M_B > M_{cB}$ である。さらに例をあげると、さらなる凝集力が必要とされる場合には、好ましくは $M_B > 2 \times M_{cB}$ であり、逆に、ある程度の凝集力とクリープ性を両立させたいときには、 $M_{cB} < M_B < 2 \times M_{cB}$ であるのが好ましい。絡み合い点間分子量は、ウ（Wu）らの文献（ポリマー エンジニアリング アンド サイエンス（Polym. Eng. and Sci.）、1990年、30巻、753頁）などを参照すればよい。たとえば、メタアクリル系重合体ブロック（b）がすべてメタアクリル酸メチルから構成されているとして、凝集力が必要とされる場合のメタアクリル系重合体ブロック（b）の数平均分子量の範囲を例示すると、9200以上であることが好ましい。ただし、単位（c）がメタアクリル系重合体ブロック（b）に含有される場合には、単位（c）による凝集力が付与されるので、数平均分子量はこれより低く設定することができる。数平均分子量が大きくなると、重合時間が長くなる傾向にあるため、必要とする生産性に応じて設定すればよいが、好ましくは20000以下、さらに好ましくは10000以下である。

【0044】

メタアクリル系重合体ブロック（b）を構成するメタアクリル酸エステルとしては、たとえばメタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、メタアクリル酸n-プロピル、メタアクリル酸n-ブチル、メタアクリル酸イソブチル、メタアクリル酸n-ペンチル、メタアクリル酸n-ヘキシル、メタアクリル酸n-ヘプチル、メタアクリル酸n-オクチル、メタアクリル酸2-エチルヘキシル、メタアクリル酸ノニル、メタアクリル酸デシル、メタアクリル酸ドデシル、メタアクリル酸ステアリルなどのメタアクリル酸脂肪族炭化水素（たとえば炭素数1～1

8のアルキル)エステル；メタアクリル酸シクロヘキシル、メタアクリル酸イソボルニルなどのメタアクリル酸脂環式炭化水素エステル；メタアクリル酸ベンジルなどのメタアクリル酸アラルキルエステル；メタアクリル酸フェニル、メタアクリル酸トルイルなどのメタアクリル酸芳香族炭化水素エステル；メタアクリル酸2-メトキシエチル、メタアクリル酸3-メトキシプロピルなどのメタアクリル酸とエーテル性酸素を有する官能基含有アルコールとのエステル；メタアクリル酸トリフルオロメチルメチル、メタアクリル酸2-トリフルオロメチルエチル、メタアクリル酸2-パーグルオロエチルエチル、メタアクリル酸2-パーグルオロエチル-2-パーグルオロブチルエチル、メタアクリル酸2-パーグルオロエチル、メタアクリル酸パーグルオロメチル、メタアクリル酸ジパーグルオロメチルメチル、メタアクリル酸2-パーグルオロメチル-2-パーグルオロエチルメチル、メタアクリル酸2-パーグルオロヘキシルエチル、メタアクリル酸2-パーグルオロデシルエチル、メタアクリル酸2-パーグルオロヘキサデシルエチルなどのメタアクリル酸フッ化アルキルエステルなどがあげられる。これらは単独で使用してもよく2種以上を組み合わせて使用してもよい。これらの中でも、熱可塑性樹脂と組み合わせる場合の相溶性、コストおよび入手しやすさの点から、メタアクリル酸メチルが好ましい。

【0045】

メタアクリル系重合体ブロック(b)を構成するメタアクリル酸エステルと共に重合可能なビニル系单量体としては、たとえばアクリル酸エステル、芳香族アルケニル化合物、シアノ化ビニル化合物、共役ジエン系化合物、ハロゲン含有不飽和化合物、不飽和ジカルボン酸化合物、ビニルエステル化合物、マレイミド系化合物などがあげられる。

【0046】

前記アクリル酸エステルとしては、前記アクリル系重合体ブロック(a)の説明で例示した構成单量体と同様の单量体が挙げられる。

【0047】

前記芳香族アルケニル化合物、シアノ化ビニル化合物、共役ジエン系化合物、ハロゲン含有不飽和化合物、不飽和ジカルボン酸化合物、ビニルエステル化合物

、マレイミド系化合物としては前記アクリル系重合体ブロック（a）の説明で例示した構成单量体と同様の单量体が挙げられる。

【0048】

上記の共重合可能なビニル系单量体は上記構成单量体を少なくとも1種使用される。上記のビニル系单量体は、ブロック共重合体（A）を、コア・シェル粒子（B）と組み合わせる場合の相溶性の点から好ましいものを選択することができる。また、メタアクリル酸メチルの重合体は熱分解によりほぼ定量的に解重合するが、それを抑えるために、アクリル酸エステル、たとえばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-メトキシエチルもしくはそれらの混合物またはスチレンなどを共重合させることができる。さらに、耐油性の向上を目的として、アクリロニトリルを共重合することができる。

【0049】

メタアクリル系重合体ブロック（b）のガラス転移温度は、好ましくは100℃以上、より好ましくは110℃以上である。ガラス転移温度が100℃未満の場合、高温でのゴム弾性が所望の値より低下する場合がある。

【0050】

メタアクリル系重合体ブロック（b）のガラス転移温度（ T_g ）の設定は、前記 F_{ox} の式にしたがい、重合体ブロックを構成する单量体の割合を変えることにより調節することができる。ここで、ガラス転移温度とは、重合体ブロックを構成する各单量体のホモポリマーのガラス転移温度として前述のポリマー ハンドブック 3版に記載の値を用い、各单量体の重合比率を用いて、 F_{ox} の式に従って求めたものである。

【0051】

メタアクリル系重合体ブロック（b）の具体例としては、たとえば製造例1-2で製造したアクリル系ブロック共重合体を用いて実施例1で得られたアクリル系ブロック共重合体に含まれるメタアクリル系重合体ブロック、製造例3-2で製造したアクリル系ブロック共重合体を用いて実施例3で得られたアクリル系ブロック共重合体に含まれるメタアクリル系重合体ブロックなどがあげられる。

【0052】

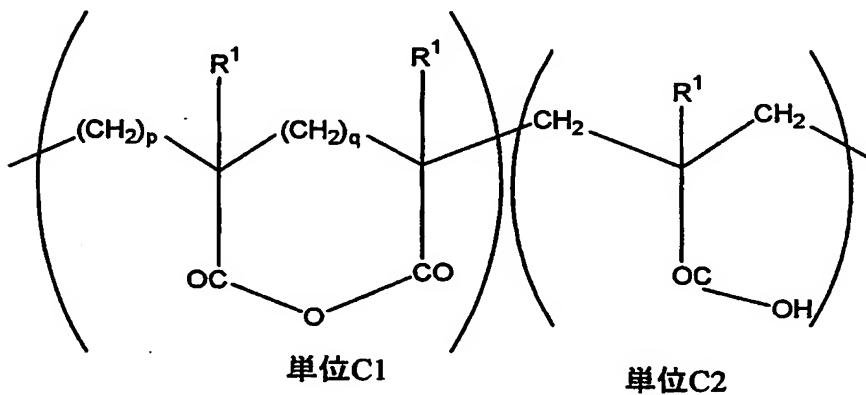
<単位 (c)>

単位 (c) は、アミノ基、水酸基、エポキシ基などを有する化合物との反応性を有することから、重合体を変性する場合の反応点、コア・シェル粒子、熱可塑性樹脂および又は熱可塑性エラストマーとブレンドする場合の相溶性改良部位、ソフトセグメントにさらなるゴム弾性を付与する際の架橋点、などとして用いることができる特徴を有する。また、単位 (c) はガラス転移温度 (T_g) が高いことから、ハードセグメントに導入した場合には、ブロック共重合体 (A) の耐熱性を向上させることができる。単位 (c) を含有する重合体のガラス転移温度は、たとえばポリメタアクリル酸無水物の場合で 159°C と高く、単位 (c) を導入することで、ブロック共重合体 (A) の耐熱性を向上させることができ、好ましい。

【0053】

単位 (c) は、一般式 (1) :

【化3】



(式中、 R^1 は水素原子またはメチル基で、互いに同一でも異なっていてもよい、 p は0または1の整数、 q は0～3の整数) で表わされる酸無水物基を含有する単位 (c 1) とカルボキシル基を含有する単位 (c 2) からなる。

【0054】

一般式 (1) 中の q は0～3の整数、好ましくは0または1であり、より好ましくは1である。 q が3をこえる場合には、重合が煩雑になったり、酸無水物基への環化が困難になる場合がある。

【0055】

一般式(1)中のpは0または1の整数であって、qが0の場合にはpも0であり、qが1～3の場合には、pは1であることが好ましい。単位(c)はアクリル系重合体ブロック(a)および/又はメタアクリル系重合体ブロック(b)に含有される。単位(c)の導入部位は、ブロック共重合体(A)の反応点や、ブロック共重合体(A)を構成するブロックの凝集力やガラス転移温度、さらには必要とされるブロック共重合体(A)の物性などに応じて使いわけることができる。また、ブロック共重合体(A)の耐熱性や耐熱分解性の向上の点からは、単位(c)をメタアクリル系重合体ブロック(b)に導入すればよく、ブロック共重合体(A)にゴム弾性を付与する観点からは、単位(c)をアクリル系重合体ブロック(a)に架橋性の反応部位(架橋点)として導入すればよい。反応点の制御や、耐熱性、ゴム弾性などの点からは、単位(c)をアクリル系重合体ブロック(a)またはメタアクリル系重合体ブロック(b)のどちらか一方に有することが好ましい。また、単位(c)をメタアクリル系重合体ブロック(b)に含む場合には、一般式(1)のR¹は共にメチル基であることが好ましく、アクリル系重合体ブロック(a)に含む場合には、一般式(1)のR¹が水素原子であることが好ましい。単位(c)をメタアクリル系重合体ブロック(b)に含む場合にR¹が水素原子である場合や、アクリル系重合体ブロック(a)に含む場合にR¹がメチル基である場合には、ブロック共重合体(A)の重合操作が煩雑になったり、アクリル系重合体ブロック(a)とメタアクリル系重合体ブロック(b)とのガラス転移温度の差が小さくなり、ブロック共重合体(A)のゴム弾性が低下する傾向にある。

【0056】

単位(c)の含有量の好ましい範囲は、単位(c)の凝集力、反応性、ブロック共重合体(A)の構造および組成、ブロック共重合体(A)を構成するブロックの数、ガラス転移温度ならびに酸無水物基含有単位(c1)やカルボキシル基含有単位(c2)の含有される部位および様式によって変化する。また、上記含有量の好ましい範囲は、コア・シェル粒子(B)との反応性、反応点によっても変化する。ブロック共重合体(A)全体中、0.1～99.9重量%が好ましく

、0.5～80重量%がより好ましく、0.5～60重量%が更に好ましい。単位(c)の含有量が0.1重量%より少ないと、ブロック共重合体(A)の反応性やコア・シェル粒子との相溶性が不充分になる場合がある。また、メタアクリル系重合体ブロック(b)の耐熱性向上を目的に、Tgの高い単位(c)をハーデセグメントであるメタアクリル系重合体ブロック(b)に導入する場合、0.1重量%より少ないと、耐熱性の向上が不充分であり、高温におけるゴム弾性の発現が低下する場合がある。一方、99.9重量%を越えると、凝集力が強くなりすぎるため加工性が低下する場合がある。

【0057】

ブロック共重合体(A)は、耐熱性や凝集力のさらなる向上の観点から、カルボキシル基を含有する単位(c2)を含んでいてもよい。カルボキシル基を含有する単位(c2)は強い凝集力をもち、カルボキシル基を含有する单量体の重合体はガラス転移温度(Tg)が高く、たとえばポリメタアクリル酸のガラス転移温度(Tg)は228℃と高く、ブロック共重合体の耐熱性を向上させる。ヒドロキシル基などの官能基も水素結合能を有するが、前記の官能基を有する单量体と比較すると、Tgが低く、耐熱性を向上させる効果は小さい。従って、カルボキシル基を含有する単位(c2)を含有していれば、ブロック共重合体(A)の耐熱性や凝集力を更に向上させることができ、好ましい。

【0058】

＜アクリル系ブロック共重合体(A)の製法＞

アクリル系ブロック共重合体(A)の製造方法としては、特に限定されないが、制御重合を用いることが好ましい。制御重合としては、リビングアニオン重合、連鎖移動剤を用いるラジカル重合および近年開発されたリビングラジカル重合をあげることができる。リビングラジカル重合がブロック共重合体の分子量および構造制御の点ならびに架橋性官能基を有する单量体を共重合できる点から好ましい。

【0059】

リビング重合とは、狭義においては、末端が常に活性を持ち続ける重合のことを示すが、一般には、末端が不活性化されたものと活性化されたものが平衡状態

にある擬リビング重合も含まれ、本発明におけるリビングラジカル重合は、重合末端が活性化されたものと不活性化されたものが平衡状態で維持されるラジカル重合であり、近年様々なグループで積極的に研究がなされている。

【0060】

その例としては、ポリスルフィドなどの連鎖移動剤を用いるもの、コバルトポルフィリン錯体 (Journal of American Chemical Society, 1994, 116, 7943) やニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いるもの (Macromolecules, 1994, 27, 7228) 、有機ハロゲン化物などを開始剤とし遷移金属錯体を触媒とする原子移動ラジカル重合 (Atom Transfer Radical Polymerization : A T R P) などをあげることができる。本発明において、これらのうちどの方法を使用するかは特に制約はないが、制御の容易さなどから原子移動ラジカル重合が好ましい。

【0061】

原子移動ラジカル重合は、有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、周期律表第8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体を触媒として重合される（例えば、Matyjaszewskiら, Journal of American Chemical Society, 1995, 117, 5614、Macromolecules, 1995, 28, 7901、Science, 1996, 272, 866、またはSawamotoら, Macromolecules, 1995, 28, 1721）。

【0062】

これらの方法によると一般的に非常に重合速度が高く、ラジカル同士のカップリングなどの停止反応が起こりやすいラジカル重合でありながら、重合がリビング的に進行し、分子量分布の狭い $M_w/M_n = 1.1 \sim 1.5$ 程度の重合体が得られ、分子量はモノマーと開始剤の仕込み時の比率によって自由にコントロールすることができる。

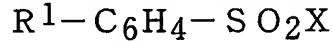
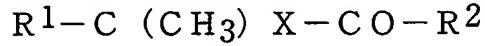
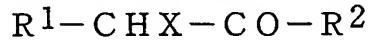
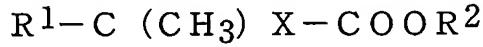
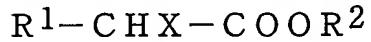
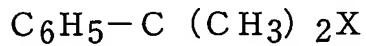
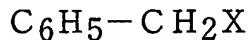
【0063】

原子移動ラジカル重合法において、開始剤として用いられる有機ハロゲン化物またはハロゲン化スルホニル化合物としては、一官能性、二官能性、または、多官能性の化合物を使用できる。これらは目的に応じて使い分けることができる。ジブロック共重合体を製造する場合は、一官能性化合物が好ましい。 $a - b - a$

型のトリプロック共重合体、b-a-b型のトリプロック共重合体を製造する場合は二官能性化合物を使用することが好ましい。分岐状プロック共重合体を製造する場合は多官能性化合物を使用することが好ましい。

【0064】

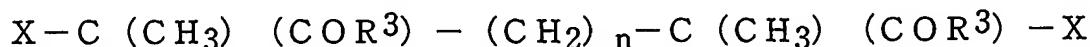
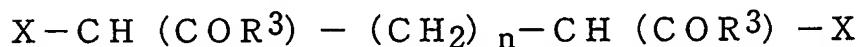
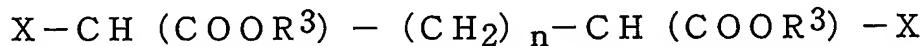
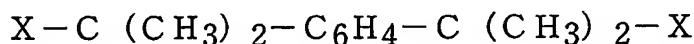
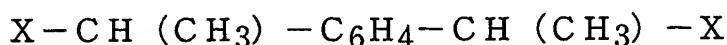
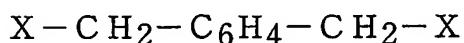
一官能性化合物としては、たとえば、以下の化学式で示される化合物などをあげることができる。

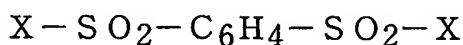
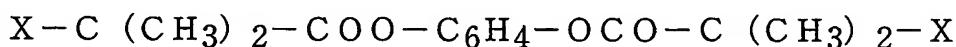
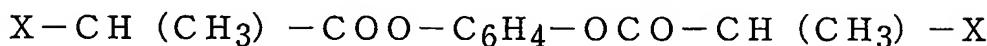
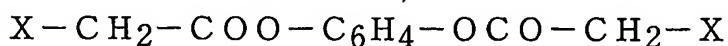
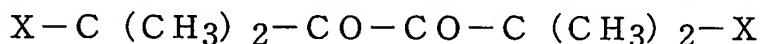
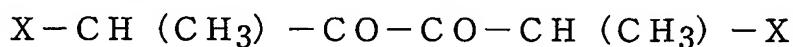
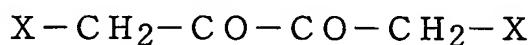
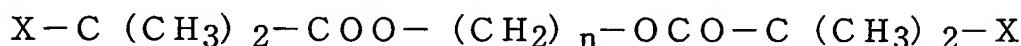
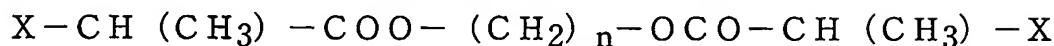
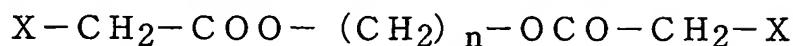
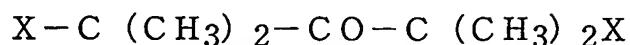
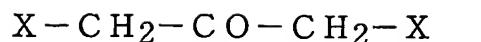


式中、 C_6H_4 はフェニレン基を表わす。フェニレン基は、オルト置換、メタ置換およびパラ置換のいずれでもよい。 R^1 は水素原子または炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、または炭素数7～20のアラルキル基を表わす。 X は塩素、臭素またはヨウ素を表わす。 R^2 は炭素数1～20の一価の有機基を表わす。

【0065】

二官能性化合物としては、たとえば、以下の化学式で示される化合物などをあげることができる。

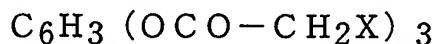
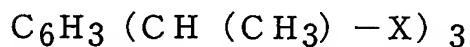
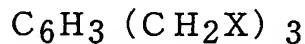




式中、R³は炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20アリール基または炭素数7～20アラルキル基を表わす。C₆H₄はフェニレン基を表わす。フェニレン基は、オルト置換、メタ置換およびパラ置換のいずれでもよい。C₆H₅はフェニル基を表わす。nは0～20の整数を表わす。Xは塩素、臭素またはヨウ素を表わす。

【0066】

多官能性化合物としては、たとえば、以下の化学式で示される化合物などをあげることができる。



式中、 C_6H_3 は三置換フェニル基を表わす。三置換フェニル基は、置換基の位置は1位～6位のいずれでもよい。Xは塩素、臭素またはヨウ素を表わす。

【0067】

これらの開始剤として用いられる有機ハロゲン化物またはハロゲン化スルホニル化合物は、ハロゲンが結合している炭素がカルボニル基、フェニル基などと結合しており、炭素一ハロゲン結合が活性化されて重合が開始する。使用する開始剤の量は、必要とするブロック共重合体の分子量に合わせて、単量体との比から決定すればよい。すなわち、開始剤1分子あたり、何分子の単量体を使用するかによって、ブロック共重合体の分子量を制御することができる。

【0068】

前記原子移動ラジカル重合の触媒として用いられる遷移金属錯体としてはとくに限定はないが、好ましいものとして、1価および0価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄または2価のニッケルの錯体をあげることができる。これらの中でも、コストや反応制御の点から銅の錯体が好ましい。

【0069】

1価の銅化合物としては、たとえば、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアン化第一銅、酸化第一銅、過塩素酸第一銅などをあげることができる。銅化合物を用いる場合、触媒活性を高めるために、2, 2'-ビピリジルおよびその誘導体、1, 10-フェナントロリンおよびその誘導体、テトラメチルエチレンジアミン (TMEDA)、ペンタメチルジエチレントリアミン、ヘキサメチル(2-アミノエチル)アミンなどのポリアミンなどを配位子として添加することもできる。また、2価の塩化ルテニウムのトリストリフェニルホスフィン錯体 ($RuC_{12}(PPh_3)_3$) も触媒として使用する事ができる。

【0070】

ルテニウム化合物を触媒として用いる場合は、活性化剤としてアルミニウムアルコキシド類を添加することもできる。さらに、2価の鉄のビストリフェニルホスフィン錯体 ($FeC_{12}(PPh_3)_2$)、2価のニッケルのビストリフェニルホスフィン錯体 ($NiC_{12}(PPh_3)_2$)、および、2価のニッケルのビストリブチルホスフィン錯体 ($NiBr_2(PBu_3)_2$) も触媒として使用できる。

使用する触媒、配位子および活性化剤の量は、特に限定されないが、使用する開始剤、単量体および溶媒の量と必要とする反応速度の関係から適宜決定することができる。

【0071】

前記原子移動ラジカル重合は、無溶媒（塊状重合）または各種溶媒中で行なうことができる。前記溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエンなどの炭化水素系溶媒、塩化メチレン、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、t-ブタノールなどのアルコール系溶媒、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系溶媒、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどのカーボネート系溶媒などをあげることができ、これらは少なくとも1種を混合して用いることができる。また、溶媒を使用する場合、その使用量は、系全体の粘度と必要とする反応速度（即ち、攪拌効率）の関係から適宜決定することができる。

【0072】

また、前記原子移動ラジカル重合は、好ましくは室温～200℃、より好ましくは50～150℃の範囲で行なわせることができる。前記原子移動ラジカル重合温度が室温より低いと粘度が高くなり過ぎて反応速度が遅くなる場合があるし、200℃を超えると安価な重合溶媒を使用できない場合がある。

【0073】

前記原子移動ラジカル重合により、ブロック共重合体を製造する方法としては、単量体を逐次添加する方法、あらかじめ合成した重合体を高分子開始剤としてつぎのブロックを重合する方法、別々に重合した重合体を反応により結合する方法などをあげることができる。これらの方法は、目的に応じて使い分けることができる。製造工程の簡便性の点から、単量体の逐次添加による方法が好ましい。

【0074】

更に、アクリル系ブロック共重合体（A）に、酸無水物基を含有する単位（c1）および／又はカルボキシル基を含有する単位（c2）からなる単位（c）を

導入する方法を以下に示す。

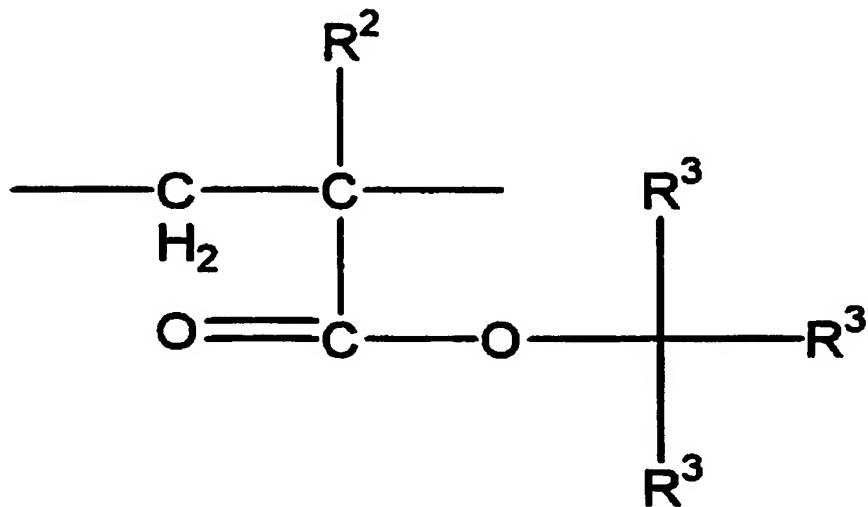
【0075】

酸無水物基を含有する単位（c 1）の導入方法としては、特に限定はしないが、酸無水物基の前駆体となる基を含有する単位をブロック共重合体に導入し、そののち、環化させることが好ましい。以下に、その方法の詳細を説明する。

【0076】

一般式（2）：

【化4】



（式中、R²は水素原子またはメチル基、R³は水素原子、メチル基またはフェニル基を表わし、少なくとも1個のメチル基を含むこと以外は互いに同一でも異なっていてもよい）で表わされる単位を少なくとも1個有するブロック共重合体、即ちアクリル系重合体ブロック（a）を構成するアクリル酸エステルとして下記に例示した単量体を用いたブロック共重合体組成物（A）を、好ましくは180～300℃の温度で、溶融混練して環化させることにより導入することができる。180℃より低いと、酸無水物基の生成が不充分となる場合があり、300℃より高くなると、アクリル系重合体ブロック（a）を構成するアクリル酸エステルとして下記に例示した単量体を用いたブロック共重合体組成物（A）自体が分解する場合がある。

【0077】

一般式(2)で表わされる単位は、高温下で隣接するエステルユニットと脱離、環化し、たとえば6員環酸無水物基を生成する(たとえば、畠田(Hatada)ら、ジェイエムエスピュアアプライドケミストリイ(J.M.S. PURE APPL. CHEM.)、A30(9&10), PP. 645-667(1993)参照)。これらによると、一般的に、エステルユニットが嵩高く、 β 水素を有する重合体は、高温下でエステルユニットが分解してカルボキシル基を生成し、引き続き環化が起こり、たとえば6員環などの酸無水物基が生成する。これらの方法を利用することにより、ブロック共重合体(A)中に、容易に酸無水物基を導入することができる。一般式(2)で表わされる単位を構成する单量体の具体的な例としては、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸 α 、 α -ジメチルベンジル、アクリル酸 α -メチルベンジル、メタアクリル酸t-ブチル、メタアクリル酸イソプロピル、メタアクリル酸 α 、 α -ジメチルベンジル、メタアクリル酸 α -メチルベンジルなどがあげられるが、これらに限定されるものではない。これらのなかでも、入手のしやすさや重合容易性、酸無水物基の生成容易性などの点から、アクリル酸t-ブチル、メタアクリル酸t-ブチルが好ましい。

【0078】

カルボキシル基を含有する単位(c2)の導入には、いろいろな方法が適用でき特に限定しないが、上記ブロック共重合体(A)への酸無水物基を含有する単位(c1)の導入の過程で一般式(2)で表わされる単位の種類や含有量に応じて、加熱温度や時間を適宜調整することにより、カルボキシル基を含有する単位(c2)生成させることができ。ブロック共重合体(A)の反応点の制御や、ブロック共重合体(A)へのカルボキシル基を含有する単位(c2)の導入が容易だからである。

【0079】

従って、上記導入方法の観点からは、カルボキシル基を含有する単位(c2)は、酸無水物基を含有する単位(c1)を含有するブロックと同じブロックに含有されることが好ましく、耐熱性や凝集力の点からは、メタアクリル系重合体ブロック(b)に含有されることがより好ましい。それは、Tgや凝集力の高いカ

ルボキシル基を有する単位（c 2）をハードセグメントであるメタアクリル系重合体プロック（b）に導入することで、高温においてよりゴム弾性を発現することが可能となるためである。また、アクリル系重合体プロック（a）にカルボキシル基を有する単位（c 2）が含有される場合には、コア・シェル粒子との相溶性の点から好ましい。

【0080】

カルボキシル基を含有する単位（c 2）の含有量は、重合体プロック1個あたり1個または2個以上であることができ、その数が2個以上である場合には、その単位（c 2）が重合されている様式は、ランダム共重合であってもよくプロック共重合であってもよい。

【0081】

カルボキシル基を含有する単位（c 2）の含有量の好ましい範囲は、カルボキシル基を含有する単位（c 2）の凝集力、プロック共重合体の構造および組成、プロック共重合体を構成するプロックの数、ならびに、カルボキシル基を含有する単位（c 2）の含有される部位および様式によって変化する。

【0082】

カルボキシル基を有する単位（c 2）の含有量は、プロック共重合体（A）全体中、0.1～50重量%が好ましく、0.5～50重量%がより好ましく、1～40重量%が更に好ましい。該量が50重量%を越えると、カルボキシル基を含有する単位（c 2）は高温下で隣接するエステルユニットと環化しやすい傾向があることから、成形加工後の物性が変化し、安定した物性の製品を作ることが困難になる場合がある。なお、カルボキシル基を含有する単位（c 2）を単位（c）の導入過程で生成させる場合、通常、0.1重量%以上生成する。該生成量が0.1重量%未満の場合、カルボキシル基を含有する単位（c 2）をハードセグメントに導入しても、耐熱性や凝集力の向上が不充分となる場合がある。

【0083】

<樹脂組成物>

プロック共重合体（A）と、コア・シェル粒子（B）を組み合わせた組成物に、さらに滑剤（C）、および（または）無機充填剤（D）を組み合わせた組成物

として製品を製造してもよい。

【0084】

プロック共重合体（A）と、コア・シェル粒子（B）、さらには滑剤（C）および／又は無機充填剤（D）を配合することでプロック共重合体（A）の低温特性だけでなく、引張伸び、引張弾性率、硬度、引裂強度などの物性を改善することができる。

【0085】

また、プロック共重合体（A）に、滑剤（C）および（または）無機充填剤（D）を加えることで、プロック共重合体（A）の樹脂表面の摩擦性を小さくする方法や、弾性率などの機械特性を改善させたり、さらには加工性を改善することもできる。

【0086】

プロック共重合体（A）と、コア・シェル粒子（B）各製品の特性に応じて適宜決定すればよいが、たとえばプロック共重合体（A）の低温特性の改善が必要とされる自動車用ガラスランチャネルなどのシール製品の場合、組成物全体中、プロック共重合体（A）50～90重量%、コア・シェル粒子（B）50～10重量%、からなることが好ましい。組成物全体中60～75重量%、コア・シェル粒子（B）40～25重量%からなることが更に好ましい。プロック共重合体（A）が50重量%より少ない場合、機械特性が低下する傾向があり、コア・シェル粒子（B）が10重量%より少ない場合、アクリル系プロック共重合体（A）の低温特性改善が不充分になる場合がある。

【0087】

プロック共重合体（A）とコア・シェル粒子（B）に滑剤（C）および／又は無機充填剤（D）を加える場合、プロック共重合体（A）100重量部とした時、コア・シェル粒子（B）15～100重量部であり、滑剤（C）0.1～10重量部、および／又は無機充填剤（D）0.1～100重量部を配合することが好ましく、滑剤（C）0.5～8重量部および／又は無機充填剤（D）0.5～80重量部を配合することが更に好ましい。滑剤（E）が0.1重量部より少ない場合、樹脂表面の摩擦性が大きくなる傾向があり、10重量部より多い場合、

ブリードアウトしやすくなる場合がある。また、無機充填剤（D）が0.1重量部より少ないと、弾性率などの機械特性が不充分になる場合があり、100重量部より多いと、引張時の伸びが低下したり、圧縮永久歪が低下する場合がある。

【0088】

これらの樹脂組成物は、実際に成形加工する前にブロック共重合体（A）、コア・シェル粒子（B）、（C）滑剤、および／又は（D）無機充填剤をそれぞれ計量し、成形加工機に投入しても良いが、ハンドリング、混連の均一性などの観点から、成形加工前にペレット化しておくことが好ましい。以下に、そのペレット化について説明する。

【0089】

本発明の樹脂組成物をペレット化する方法は、特に限定はないが、バンパリーミキサー、ロールミル、ニーダー、単軸または多軸の押出機などの公知の装置を用い、適当な温度で加熱しながら機械的に混練することで、ペレット状に賦形することができる。

【0090】

上記混練時の温度は、使用するブロック共重合体（A）、コア・シェル粒子（B）、さらに滑剤（C）および／又は無機充填剤（D）の溶融温度などに応じて調整すればよく、たとえば20～300℃で溶融混練することによりペレット化することができる。

【0091】

本発明の組成物には、必要特性に応じて、安定剤（老化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤など）、柔軟性付与剤、難燃剤、離型剤、帯電防止剤、抗菌抗カビ剤などを添加してもよい。これらの添加剤は、必要とされる物性や、加工性などに応じて、適宜適したものを選択して使用すればよい。

【0092】

安定剤（老化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤など）としては、つぎの化合物があげられるが、これらに限定されるものではない。

【0093】

老化防止剤としては、フェニルα-ナフチルアミン（PAN）、オクチルデフ

エニルアミン、N, N' -ジフェニル-p-フェニレンジアミン (DPPD) 、N, N' -ジ-β-ナフチル-p-フェニレンジアミン (DNPD) 、N-(1, 3-ジメチル-ブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、N-フェニル-N' -イソプロピル-p-フェニレンジアミン (IPP) 、N, N' -ジアリル-p-フェニレンジアミン、フェノチアジン誘導体、ジアリル-p-フェニレンジアミン混合物、アルキル化フェニレンジアミン、4, 4' -α, α-ジメチルベンジルジフェニルアミン、p, p-トルエンスルフォニルアミノジフェニルアミン、N-フェニル-N' -(3-メタクリロイルキシ-2-ヒドロプロピル)-p-フェニレンジアミン、ジアリルフェニレンジアミン混合物、ジアリル-p-フェニレンジアミン混合物、N-(1-メチルヘプチル)-シーフェニル-p-フェニレンジアミン、ジフェニルアミン誘導体などのアミン系老化防止剤、2-メルカプトベンゾイミダゾール (MBI) などのイミダゾール系老化防止剤、2, 6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノールなどのフェノール系老化防止剤、ニッケルジエチルジチオカーバメイトなどのリン酸塩系老化防止剤、トリフェニルホスファイトなどの2次老化防止剤などがあげられる。

【0094】

また、光安定剤や紫外線吸収剤としては、4-t-ブチルフェニルサリシレート、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 2' -ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、エチル-2-シアノ-3, 3' -ジフェニルアクリレート、2-エチルヘキシル-2-ジアノ-3, 3' -ジフェニルアクリレート、2-ヒドロキシ-5-クロルベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、モノグリコールサリチレート、オキザリック酸アミド、2, 2', 4, 4' -テトラヒドロキシベンゾフェノンなどがあげられる。これら安定剤は単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせて使用してもよい。

【0095】

柔軟性付与剤としては、たとえば熱可塑性樹脂やゴムに通常配合される可塑剤、軟化剤、オリゴマー、油分（動物油、植物油など）、石油留分（灯油、軽油、重油、ナフサなど）などがあげられるが、ブロック共重合体（A）やコア・シェ

ル粒子（B）との親和性に優れたものを用いるのが好ましい。なかでも、低揮発性で加熱減量の少ない可塑剤であるアジピン酸誘導体、フタル酸誘導体、グルタル酸誘導体、トリメリト酸誘導体、ピロメリト酸誘導体、ポリエステル系可塑剤、グリセリン誘導体、エポキシ誘導体ポリエステル系重合型可塑剤、ポリエーテル系重合型可塑剤などが好適に使用される。

【0096】

軟化剤としては、たとえばパラフィン系オイル、ナフテン系プロセスオイル、芳香族系プロセスオイルなどの石油系プロセスオイルなどのプロセスオイルなどがあげられる。

【0097】

可塑剤としては、たとえばフタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ジー（2-エチルヘキシル）、フタル酸ジヘプチル、フタル酸ジイソデシル、フタル酸ジーn-オクチル、フタル酸ジイソノニル、フタル酸ジトリデシル、フタル酸オクチルデシル、フタル酸ブチルベンジル、フタル酸ジシクロヘキシルなどのフタル酸誘導体；ジメチルイソフタレートのようなイソフタル酸誘導体；ジー（2-エチルヘキシル）テトラヒドロフタル酸のようなテトラヒドロフタル酸誘導体；アジピン酸ジメチル、アジピン酸ジブチル、アジピン酸ジーn-ヘキシル、アジピン酸ジー（2-エチルヘキシル）、アジピン酸ジオクチル、アジピン酸イソノニル、アジピン酸ジイソデシル、アジピン酸ジブチルジグリコールなどのアジピン酸誘導体；アゼライン酸ジー2-エチルヘキシルなどのアゼライン酸誘導体；セバシン酸ジブチルなどのセバシン酸誘導体；ドデカン二酸誘導体；マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジー2-エチルヘキシルなどのマレイン酸誘導体；フマル酸ジブチルなどのフマル酸誘導体；p-オキシ安息香酸2-エチルヘキシルなどのp-オキシ安息香酸誘導体、トリメリト酸トリスー2-エチルヘキシルなどのトリメリト酸誘導体；ピロメリト酸誘導体；クエン酸アセチルトリブチルなどのクエン酸誘導体；イタコン酸誘導体；オレイン酸誘導体；リシノール酸誘導体；ステアリン酸誘導体；その他の脂肪酸誘導体；スルホン酸誘導体；リン酸誘導体；グルタル酸誘導体；アジピン酸、アゼライン酸、フタル酸などの2塩基酸とグリコールおよび1価アルコールなどとのポリマー

であるポリエステル系可塑剤、グルコール誘導体、グリセリン誘導体、塩素化パラフィンなどのパラフィン誘導体、エポキシ誘導体ポリエステル系重合型可塑剤、ポリエーテル系重合型可塑剤、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどのカーボネート誘導体、N-ブチルベンゼンゼンアミドなどのベンゼンスルホン酸誘導体などがあげられるが、これらに限定されるものではなく、ゴム用または熱可塑性樹脂用可塑剤として広く市販されているものなどの種々の可塑剤を用いることができる。

【0098】

市販されている可塑剤としては、チオコールTP（モートン社製）、アデカサイザーO-130P、C-79、UL-100、P-200、RS-735（旭電化工業（株）製）、サンソサイザーN-400（新日本理化（株）製）、BM-4（大八化学工業（株）製）、EHPB（上野製薬（株）製）、UP-1000（東亞合成化学（株）製）などがあげられる。

【0099】

油分としては、たとえばひまし油、綿実油、あまに油、なたね油、大豆油、パーム油、やし油、落花生油、パインオイル、トール油、ゴマ油、ツバキ油などの植物油などがあげられる。

【0100】

そのほかの柔軟性付与剤としては、ポリブテン系オイル、スピンドル油、マシン油、トリクレジルホスフェートなどがあげられる。

【0101】

化剤としては、たとえばパラフィン系オイル、ナフテン系プロセスオイル、芳香族系プロセスオイルなどの石油系プロセスオイルなどのプロセスオイルなどがあげられる。

【0102】

難燃剤としては、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、デカブロモビフェニル、デカブロモビフェニルエーテル、三酸化アンチモンなどがあげられるが、これらに限定されるものではない。これら難燃剤は単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせて使用してもよい。

【0103】

また、ブロック共重合体（A）と、コア・シェル粒子（B）との相溶性を良好にするために、相溶化剤として種々のグラフトポリマーやブロックポリマーを添加してもよい。

【0104】

前記相溶化剤としては、クレイトンシリーズ（シェルジャパン（株）製）、タフテックシリーズ（旭化成工業（株）製）、ダイナロン（日本合成ゴム（株）製）、エポフレンド（ダイセル化学工業（株）製）、セプトン（クラレ（株）製）、ノファロイ（日本油脂（株）製）、レクスパール（日本ポリオレフィン（株）製）、ボンドファースト（住友化学工業（株）製）、ボンダイン（住友化学工業（株）製）、アドマー（三井化学（株）製）、ユーメックス（三洋化成工業（株）製）、VMX（三菱化学（株）製）、モディーパー（日本油脂（株）製）、スタフィロイド（武田薬品工業（株）製）、レゼタ（東亜合成（株）製）などの市販品をあげることができる。これらは、ブロック共重合体（A）の物性を補うために用いるコア・シェル粒子（B）の組み合わせに応じて適宜選択して使用することができる。

【0105】**<コア・シェル粒子（B）>**

本発明で使用し得るコア・シェル粒子（B）とは、グラフト交叉剤などを添加して架橋させたようなものである。

【0106】

コア・シェル粒子（B）において、コア全体中のポリオルガノシロキサンゴム含量は、低温性の点から30～100重量%、アクリル酸アルキルゴム含量が70～0重量%であり、好ましくはポリオルガノシロキサンゴム含量が40～100重量%、アクリル酸アルキルゴム含量60～0重量%である。シェル全体中のメタアクリル酸アルキルとアクリル酸アルキルの割合は、ブロック体との相溶性の点からメタアクリル酸アルキル40～99.5重量%、アクリル酸アルキル含量が60～0.5重量%、好ましくはメタアクリル酸アルキル含量が50～98重量%、アクリル酸アルキル含量が50～2重量%である。コア・シェル粒子全

体中のコアとシェルの割合は、低温性と圧縮永久歪の点から、好ましくはコア60～97重量%、シェル40～3重量%であり、より好ましくはコア65～95重量%、シェル35～5重量%である。

【0107】

市販品では、Sタイプのメタブレン（三菱レイヨン（株）製）などをあげることができるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で使用してもよく2種以上を組み合わせて使用してもよい。

【0108】

<滑剤（C）>

本発明で使用し得る滑剤（C）としては、たとえばステアリン酸、パルミチン酸などの脂肪酸、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム、パルミチン酸カリウム、パルミチン酸ナトリウムなどの脂肪酸金属塩、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、モンantan酸系ワックスなどのワックス類、低分子量ポリエチレンや低分子量ポリプロピレンなどの低分子量ポリオレфин、ジメチルポリシロキサンなどのポリオルガノシロキサン、ククタデシルアミン、リン酸アルキル、脂肪酸エステル、エチレンビスステアロアミドなどのアミド系滑剤、4-フッ化エチレン樹脂などのフッ素樹脂粉末、二硫化モリブデン粉末、シリコーン樹脂粉末、シリコーンゴム粉末、シリカなどがあげられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせて使用してもよい。なかでも樹脂表面の低摩擦性、加工性に優れた点から、ステアリン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウムが好ましい。

【0109】

<無機充填剤（D）>

本発明で使用し得る無機充填剤（D）としては、たとえば、酸化チタン、硫化亜鉛、酸化亜鉛、カーボンブラック、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、クレー、カオリン、シリカ、雲母粉、アルミナ、ガラス繊維、金属繊維、チタン酸カリウイスカー、アスベスト、ウォラストナイト、マイカ、タルク、ガラスフレーク、ミルドファイバー、金属粉末などがあげられるが、これらに限定されるもの

ではない。これらは単独で用いてもよく、複数を組合せて用いてもよい。なかでも高弾性率の点からは、シリカ、また耐候性と顔料としても用いることができる点からではカーボンブラックや酸化チタンが好ましい。

【0110】

本発明の組成物の成形は、前記組成物を、押出成形、圧縮成形、プロー成形、カレンダー成形、真空成形、発泡成形、射出成形、インジェクションプローなどの任意の成形加工法によって成形加工することにより行なうことができる。これらのうちでは、射出成形が、簡便である点から好ましい。

【0111】

前記樹脂組成物から本発明の成形体を成形する際の条件としては、たとえば射出成形法による場合、一般にシリンダー温度150～240℃、ノズル温度240℃、射出速度：低速、金型温度：40～120℃のごとき成形条件があげられる。

【0112】

前記のごとき方法により製造された本発明による製品は、優れた低温特性、耐油性、耐熱性、耐候性、機械特性などを有するものであり、ウェザーストリップなどに好適に使用することができ、たとえば従来の加硫ゴム系と比較して、成形工程の簡素化やリサイクル性に優れ、オレフィン系熱可塑性エラストマーと比較して、より優れた耐油性、耐候性を有することができる。

【0113】

前記組成物の用途としては、たとえば自動車用、家庭用電気製品用、事務用電気製品用成形品などがあげられる。具体的には、オイルシール、往復動用オイルシールなどの各種オイルシール、グランドパッキン、リップパッキン、スクイーズパッキンなどの各種パッキン、サスペンション用ダストカバー、サスペンション・タイロッド用ダストカバー、スタビライザ・ダイロッド用ダストカバーなどの各種ダストカバー、樹脂インテークマニホールドガスケット、スロットルボディ用ガスケット、パワーステアリングベーンポンプ用ガスケット、ヘッドカバー用ガスケット、給湯機自給式ポンプ用ガスケット、フィルタガスケット、配管継手（A B S & H B B）用ガスケット、H D D用トップカバーガスケット、H D D

用コネクタガスケット、また金属と合わせたシリンドヘッドガスケット、カーラーラーコンプレッサーガスケット、エンジン周りガスケット、ATセパレートプレート、汎用ガスケット（工業用ミシン、釘打ち機など）などの各種ガスケット、ニードルバルブ、プランジャーバルブ、水・ガス用バルブ、ブレーキ用バルブ、飲用バルブ、アルミ電解コンデンサ用安全バルブなどの各種バルブ、真空倍力装置用や水・ガス用のダイヤフラム、シールワッシャー、ボアプラグ、高精度ストッパなどの緩衝性能を主とした各種ストッパ、プラグチューブシール、インジエクションパイプシール、オイルレシーバ、ブレーキドラムシール、遮光シール、プラグシール、コネクタシール、キーレスエントリーカバーなどの精密シールゴムなどがあげられる。また、自動車用品のドアウェザストリップなどの各種ウェザストリップ、トランクシール、ガラスランチャンネルなどの成形品が挙げられる。

【0114】

【実施例】

つぎに、本発明の組成物を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0115】

なお、以下における、EA、BA、MEA、MMA、TBMA、TBA、HEAは、それぞれアクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-メトキシエチル、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸t-ブチル、アクリル酸t-ブチルおよびアクリル酸2-ヒドロキシエチルを意味する。

【0116】

また、本明細書における分子量は、以下に示すGPC分析装置を使用し、クロロホルムを移動相とし、ポリスチレンゲルカラムを使用したGPC測定を行なって求めたポリスチレン換算の分子量である。

【0117】

＜試験方法＞

（分子量）

プロック共重合体の分子量は、GPC分析装置（システム：ウォーターズ（W

aters) 社製のGPCシステム、カラム：昭和電工(株) 製のShodex K-804(ポリスチレンゲル))で測定した。クロロホルムを移動相とし、ポリスチレン換算の分子量を求めた。

【0118】

(6員環酸無水物基変換分析)

ブロック共重合体の6員環酸無水物基変換反応の確認は、赤外スペクトル分析((株)島津製作所製、FTIR-8100を使用)および核磁気共鳴分析(BRUKER社製、AM400を使用)により行なった。核磁気共鳴分析用溶剤として、カルボン酸エステル構造のブロック体は、6員環酸無水物型構造のブロック体とともに、重クロロホルムを測定溶剤として分析を行なった。

【0119】

(酸基変換分析)

ブロック共重合体のカルボン酸基含有単位への分解反応の確認は、赤外スペクトル分析((株)島津製作所製、FTIR-8100を使用)および核磁気共鳴分析(BRUKER社製、AM400を使用)を用いて行なった。核磁気共鳴分析用溶剤として、カルボン酸エステル構造のブロック体は重クロロホルム、カルボン酸含有型ブロック体は重メタノールを測定溶剤として分析を行なった。

【0120】

(硬度)

JIS K6301に準拠し、23℃における硬度(JIS A)を測定した。

【0121】

(引張特性(機械強度))

JIS K7113に記載の方法に準じて、(株)島津製作所製のオートグラフAG-10TB型を用いて測定した。測定はn=3で行ない、試験片が破断したときの強度(MPa)および伸び(%)の平均値を採用した。試験片は2(1/3)号形の形状で、厚さが約2mm厚のものを用いた。試験は、23℃、50mm/分の試験速度で行なった。試験片は、原則として、試験前に温度23±2℃、相対湿度50±5%で48時間以上、状態調節したもの用いた。

【0122】

(圧縮永久歪み)

JIS K 6301に準拠し、円柱形成形体を圧縮率25%の条件で100℃、22時間保持し、室温で30分放置したのち、成形体の厚さを測定し、歪みの残留度を計算した。

【0123】

圧縮永久歪み0%で歪みが全部回復し、圧縮永久歪み100%で歪みが全く回復しないことを意味する。

【0124】

(耐油性)

ASTM D 638に準拠し、150℃に保持したASTMオイルNo. 3中に組成物の成形体を72時間浸し、重量変化率(重量%)を求めた。また、浸漬後の形状を下記の基準で評価した。

形状：保持=○、やや膨潤=○～△、膨潤=△、激しく膨潤または一部溶解=×、完全溶解=××

【0125】

(低温脆化性)

JIS K 7216に準拠し、2mm厚の成形体シートを38×6mmに切り出して低温脆化温度測定器「標準モデルS型（ドライアイス式）」（東洋精機（株）製）を用い、ドライアイスとメタノール混合物を冷媒として低温脆化温度を測定した。

【0126】

<ブロック共重合体の製造>

(製造例1-1) [(MMA-c_o-TBMA) - b - (BA-c_o-EA
-c_o-MEA) - b - (MMA-c_o-TBMA) (MMA/TBMA=60
/40(mol %)、(BA-c_o-MEA)/(MMA-c_o-TBMA)=
65/35(重量%) 型ブロック共重合体(以下、2A40AN6.5と記載す
る)の合成]

2A40AN6.5を得るために以下の操作を行なった。

【0127】

加熱冷却可能な500L攪拌機付反応機の重合容器内を窒素置換したのち、臭化銅840.1g(5.9mol)を計り取り、アセトニトリル(窒素バブリングしたもの)12Lを加えた。30分間70℃で加熱攪拌したのち、開始剤2,5-ジプロモアジピン酸ジエチル421.7g(1.17mol)およびBA41.4L(288.9mol)、MEA18.6L(144.5mol)を加えた。85℃で加熱攪拌し、配位子ジエチレントリアミン0.1L(0.59mol)を加えて重合を開始した。

【0128】

重合開始から一定時間ごとに、重合溶液から重合溶液約0.2mlをサンプリングし、サンプリング溶液のガスクロマトグラム分析によりBAの転化率を決定した。ジエチレントリアミンを隨時加えることで重合速度を制御した。BAの転化率が94%、MEAの転化率が96%の時点で、TBMA24.9L(153.8mol)、MMA24.7L(230.8mol)、塩化銅580g(5.9mol)、酢酸ブチル1.2L(9.1mol)およびトルエン(窒素バブリングしたもの)122.8Lを加えた。同様にして、TBMA、MMAの転化率を決定した。TBMAの転化率が61%、MMAの転化率が56%の時点で、トルエン80Lを加え、水浴で反応器を冷却して反応を終了させた。

【0129】

反応溶液をトルエン115Lで希釈し、p-トルエンスルホン酸一水和物1337gを加えて室温で3時間攪拌したのち、バッグフィルター(HAYWARD社製)を用いて固体を除去した。得られたポリマー溶液に吸着剤キヨーワード500SH(協和化学(株)製)を1642g加えて室温でさらに3時間攪拌し、バッグフィルターを用い吸着剤を濾過して無色透明のポリマー溶液を得た。この溶液を横型蒸発機(伝熱面積1m²)を用いて乾燥させて溶剤および残存モノマーを除き、目的のブロック共重合体2A40AN6.5を得た。

【0130】

得られたブロック共重合体2A40AN6.5のGPC分析を行なったところ、数平均分子量(Mn)が93700、分子量分布(Mw/Mn)が1.36で

あった。

【0131】

(製造例1-2) [ブロック共重合体2A40T6.5の6員環酸無水物化反応および特性評価]

製造例1-1で得られたブロック共重合体(2A40T6.5)700gとイ
ルガノックス1010(チバガイギー社製)1.4gとを、240℃に設定した
加圧ニーダー((株)モリヤマ製、DS1-5MHB-E型ニーダー)を用いて
70rpmで20分間溶融混練して、目的の6員環酸無水物基含有ブロック共重
合体(得られたポリマーを、以下、2A40T6.5と記載する)を得た。

t-ブチルエステル部位の6員環酸無水物基への変換は、IR(赤外線吸収スペ
クトル)分析および¹³C-NMR(核磁気共鳴スペクトル)分析により確認する
ことができた。

【0132】

すなわち、IR分析では、変換後には1800cm⁻¹あたりに酸無水物基に由
来する吸収スペクトルが見られるようになることから確認することができた。¹³
¹³C-NMR分析では、変換後にはt-ブチル基のメチン炭素由来の82ppmの
シグナルおよびメチル炭素由来の28ppmのシグナルが消失することから確認
することができた。

【0133】

(製造例2-1) [(MMA-co-TBMA)-b-(BA-co-EA
-co-MEA)-b-(MMA-co-TBMA) (MMA/TBMA=80
/20(mol %)、(BA-co-EA-co-MEA)/(MMA-co-
TBMA)=68/32(重量%))型ブロック共重合体(以下、3A20T6
.8と記載する)の合成]

加熱冷却可能な500L攪拌機付反応機を用い、2,5-ジブロモアジピン酸
ジエチル427g(1.18mol)、BA 25.3L(176.6mol)
、EA 24.1L(222mol)、MEA 13.6L(106mol)の
仕込み比で重合を行ない、BAの転化率が95%、EAの転化率が95%、ME
Aの転化率が98%の時点でTBMA 12.3L(76.2mol)、MMA

32. 6 L (304. 8 mol) を添加した。TBMAの転化率が67%、MMAの転化率が59%の時点で反応を終了させた。それ以外は製造例1と同様に製造し、目的とするブロック共重合体 (3A20T6. 8)を得た。

【0134】

得られたブロック共重合体 (3A20T6. 8) のGPC分析を行なったところ、数平均分子量 (M_n) が107400、分子量分布 (M_w/M_n) が1. 28であった。

【0135】

(製造例2-2) [ブロック共重合体3A20T6. 8の6員環酸無水物化反応および特性評価]

製造例2-1で得られたブロック共重合体 (3A20T6. 8) 700 g とイルガノックス1010 (チバガイギー社製) 1. 4 g とを、240°Cに設定した加圧ニーダー ((株)モリヤマ製、DS1-5MHB-E型ニーダー) を用いて70 rpmで20分間溶融混練して、目的の6員環酸無水物基含有ブロック共重合体 (得られたポリマーを、以下、3A20T6. 8と記載する)を得た。

【0136】

(製造例3-1) [(MMA-co-TBMA)-b-(BA-co-EA-co-MEA)-b-(MMA-co-TBMA)] ($MMA/TBMA = 50/50$ (mol %)、 $(BA-co-EA-co-MEA)/(MMA-co-TBMA) = 60/40$ (重量%)) 型ブロック共重合体 (以下、3A50T6と記載する) の合成]

3A50T6を得るために以下の操作を行なった。加熱冷却可能な500L攪拌機付反応機を用い、2, 5-ジプロモアジピン酸ジエチル424. 9 g (1. 18 mol)、BA 22. 5 L (157 mol)、EA 21. 4 L (197 mol)、MEA 12. 1 L (94. 2 mol) の仕込み比で重合を行ない、BAの転化率が95%、EAの転化率が95%、MEAの転化率が98%の時点でTBMA 34. 8 L (215 mol)、MMA 23 L (215 mol) を添加した。TBMAの転化率が67%、MMAの転化率が59%の時点で反応を終了させた。それ以外は製造例1と同様に製造し、目的とするブロック共重合体

(3 A 5 0 T 6) を得た。

【0137】

得られたブロック共重合体(3 A 5 0 T 6)のGPC分析を行なったところ、数平均分子量(M_n)が101200、分子量分布(M_w/M_n)が1.28であった。

【0138】

(製造例3-2) [ブロック共重合体3 A 5 0 T 6の6員環酸無水物化反応および特性評価]

製造例3-1で得られたブロック共重合体(3 A 5 0 T 6)700gとイルガノックス1010(チバガイギー社製)1.4gとを、240℃に設定した加圧ニーダー((株)モリヤマ製、DS1-5MHB-E型ニーダー)を用いて70rpmで20分間溶融混練して、目的の6員環酸無水物基含有ブロック共重合体(得られたポリマーを、以下、3 A 5 0 A N 6と記載する)を得た。

【0139】

(製造例4-1) [(MMA-co-TBMA)-b-(BA-co-EA-co-MEA)-b-(MMA-co-TBMA)] ($MMA/TBMA = 50/50$ (m o l %)、 $(BA-co-EA-co-MEA)/(MMA-co-TBMA) = 65/35$ (重量%)) 型ブロック共重合体(以下、3 A 5 0 T 6.5と記載する)の合成]

3 A 5 0 T 6.5を得るために以下の操作を行なった。加熱冷却可能な500L攪拌機付反応機を用い、2,5-ジプロモアジピン酸ジエチル483g(1.34mol)、BA 27.3L(190.6mol)、EA 26.0L(239.6mol)、MEA 14.7L(114.4mol)の仕込み比で重合を行ない、BAの転化率が95%、EAの転化率が95%、MEAの転化率が98%の時点でTBMA 34.0L(210mol)、MMA 22.5L(210mol)を添加した。TBMAの転化率が67%、MMAの転化率が59%の時点で反応を終了させた。それ以外は製造例1と同様に製造し、目的とするブロック共重合体(3 A 5 0 T 6.5)を得た。

【0140】

得られたブロック共重合体（3A50T6.5）のGPC分析を行なったところ、数平均分子量（Mn）が98900、分子量分布（Mw/Mn）が1.28であった。

【0141】

（製造例4-2） [ブロック共重合体3A50T6.5の6員環酸無水物化反応および特性評価]

製造例4-1で得られたブロック共重合体（3A50T6.5）700gとイルガノックス1010（チバガイギー社製）1.4gとを、240℃に設定した加圧ニーダー（（株）モリヤマ製、DS1-5MHB-E型ニーダー）を用いて70rpmで20分間溶融混練して、目的の6員環酸無水物基含有ブロック共重合体（得られたポリマーを、以下、3A50AN6.5と記載する）を得た。

【0142】

（製造例5） [コア・シェル粒子 PM122の合成]

攪拌機、還流冷却器、チッ素吹込口、単量体追加口、温度計を備えた5口フラスコに、水400重量部および10%ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ水溶液を12部（固体分）を混合したのち50℃に昇温し、液温が50℃に達した後、窒素置換を行った。その後ブチルアクリレート10部、t-ドデシルメルカプタン3部を加えた。30分後、パラメンタンハイドロパーオキサイド0.01部（固体分）、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート（SFS）0.3部、エチレンジアミン4酢酸2ナトリウム（EDTA）0.01部、硫酸第一鉄0.0025部を添加し、1時間攪拌した。ブチルアクリレート90部、t-ドデシルメルカプタン27部、および、パラメンタンハイドロパーオキサイド0.09部（固体分）の混合液を3時間かけて連続追加した。その後、2時間の後重合を行い、シードポリマーを含むラテックスを得た。

【0143】

次に、攪拌機、還流冷却器、チッ素吹込口、単量体追加口、温度計を備えた5口フラスコに、上述のシードポリマーを2部（固体分）仕込んだ。その後、別途純水300部（シードポリマーを含むラテックスからの持ち込み分を含む）、5%ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ水溶液0.5部（固体分）、オクタメチル

シクロテトラシロキサン98部、メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン2.9部の成分からなる混合物をホモミキサーにて7000 rpmで5分間攪拌してポリオルガノシロキサン形成成分のエマルジョンを調製し、一括で添加した。次に、10%ドデシルベンゼンスルホン酸水溶液1部（固体分）を添加した後、系を攪拌しながら窒素気流下で80℃まで昇温させた。80℃到達後、80℃で10時間攪拌を続けたのち、25℃に冷却して20時間放置した。その後、水酸化ナトリウムでpHを6.5にして重合を終了し、ポリオルガノシロキサン粒子を含むラテックスを得た。

【0144】

つづいて攪拌機、還流冷却器、窒素吹込口、単量体追加口および温度計を備えた5口フラスコに、純水240部（オルガノシロキサン粒子を含むラテックスからの持ち込み分を含む）、および上記ポリオルガノシロキサン粒子70部（固体分）を仕込み、系を攪拌しながら窒素気流下に40℃まで昇温させた。40℃到達後、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート（SFS）0.2部、エチレンジアミン4酢酸2ナトリウム（EDTA）0.01部、硫酸第一鉄0.0025部を添加したのち、メタクリル酸アリル1部とクメンハイドロパーオキサイド0.01部（固体分）の混合物を一括で追加し、40℃で1時間攪拌を続けた。その後、メタクリル酸メチル24部、アクリル酸ブチル6部、および、クメンハイドロパーオキサイド0.06部（固体分）の混合物を1.5時間かけて滴下追加し、追加終了後、さらに1時間攪拌を続けることによってグラフト共重合体のラテックスを得た。

【0145】

つづいて、ラテックスを純水で希釈し、固体分濃度を15%にしたのち、25%塩化カルシウム水溶液4部（固体分）を添加して、凝固スラリーを得た。凝固スラリーを85℃まで加熱したのち、50℃まで冷却して脱水後、乾燥させてポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体のコア・シェル粉体を得た。

【0146】

（実施例1） [ブロック共重合体（2A40AN6.5）とコア・シェル粒子（PM122）の混合物の物性]

製造例1-2で得られたブロック共重合体(2A40AN6.5)36gと製造例5で得られたコア・シェル粒子(PM122)9gを、まず50℃に設定したプラストミル「MODEL 20C200」(東洋精機(株)製)を用いて150 rpmで5分間溶融混練した。その際、樹脂同士のせん断発熱による樹脂温度の上昇が終わった時点で同回転数の下で設定温度を220℃にし10分間溶融混練した。得られた塊状のサンプルを220℃で熱プレス成形し、直径30mmおよび厚さ12mmの圧縮永久歪み評価用の円柱状成形体を得、得られた成形体について、圧縮永久歪と硬度を測定した。また、同様に熱プレス成形し、厚さ2mmのシート状成形体を得、得られたシート状成形体を用いて低温脆化温度、耐油性および引張特性を測定した。

【0147】

(実施例2) [ブロック共重合体(2A40AN6.5)とコア・シェル粒子(PM122)の混合物の物性]

製造例1-2で得られたブロック共重合体(2A40AN6.5)33.3gと製造例5で得られたコア・シェル粒子(PM122)11.7gを、まず50℃に設定したプラストミル「MODEL 20C200」(東洋精機(株)製)を用いて150 rpmで5分間溶融混練した。その際、樹脂同士のせん断発熱による樹脂温度の上昇が終わった時点で同回転数の下で設定温度を220℃にし10分間溶融混練した。得られた塊状のサンプルを220℃で熱プレス成形し、直径30mmおよび厚さ12mmの圧縮永久歪み評価用の円柱状成形体を得、得られた成形体について、硬度を測定した。また、同様に熱プレス成形し、厚さ2mmのシート状成形体を得、得られたシート状成形体を用いて低温脆化温度、耐油性および引張特性を測定した。

【0148】

(実施例3) [ブロック共重合体(3A50AN6.5)とコア・シェル粒子(PM122)の混合物の物性]

製造例4-2で得られたブロック共重合体(3A50AN6.5)27.3gと製造例5で得られたコア・シェル粒子(PM122)17.7gを、まず50℃に設定したプラストミル「MODEL 20C200」(東洋精機(株)製)を用

いて150 rpmで5分間溶融混練した。その際、樹脂同士のせん断発熱による樹脂温度の上昇が終わった時点で同回転数の下で設定温度を220℃にし10分間溶融混練した。得られた塊状のサンプルを220℃で熱プレス成形し、直径30mmおよび厚さ12mmの圧縮永久歪み評価用の円柱状成形体を得、得られた成形体について、硬度を測定した。また、同様に熱プレス成形し、厚さ2mmのシート状成形体を得、得られたシート状成形体を用いて低温脆化温度、耐油性および引張特性を測定した。

【0149】

(実施例4) [ブロック共重合体3A50AN6、3A20AN6.8、2A40AN6.5とコア・シェル粒子及び滑剤と無機充填剤の混合物の物性]

製造例1-2で得られたブロック共重合体(2A40AN6.5)5.5g、製造例2-2で得られたブロック共重合体(3A20AN6.8)10.9g、製造例3-2で得られたブロック共重合体(3A50AN6)10.9g、製造例5で得られたコア・シェル粒子(PM122)17.7gをまず50℃に設定したプラストミル「MODEL 20C200」(東洋精機(株)製)を用いて150 rpmで5分間溶融混練した。その際、樹脂同士のせん断発熱による樹脂温度の上昇が終わった時点で同回転数の下で設定温度を220℃にし、回転数を100 rpm中に滑剤(日本油脂株式会社製アルフローH-50ES)0.05gと無機充填剤(日本エロジル株式会社製エロジルR972)を2.2g投入し、投入完了後、再度回転数を150 rpmにした後10分間溶融混練した。得られた塊状のサンプルを220℃で熱プレス成形し、直径30mmおよび厚さ12mmの圧縮永久歪み評価用の円柱状成形体を得、得られた成形体について、硬度を測定した。

【0150】

また、同様に熱プレス成形し、厚さ2mmのシート状成形体を得、得られたシート状成形体を用いて低温脆化温度、耐油性および引張特性を測定した。結果を表1に示す。

【0151】

【表1】

実施例番号			実施例			比較例			
			1	2	3	1	2	3	4
組成 （重量部）	ブロック 共重合体	3A50AN6	50	50	40	100			40
		3A20AN6.8			40		100		40
		2A40AN6.5	50	50	20			100	20
	コア・シェル粒子	PM122		35	65				
	滑剤	アルフローH-50ES			0.2				0.2
	充填剤	アエロシルR972			8				8
評価結果	硬度(JIS-A)		49	56	74	66	67	25	56
	低温脆化性	脆化温度(℃)	-39	-58	-53	-27	-24	-40	-18
	引張特性	破断強度(MPa)	9	9	10	15	12	7	11
		弾性率(MPa)	1	3	12	5	3	1	3
		破断伸び(%)	301	305	293	255	300	323	300
	耐油性	重量変化率(wt%)	23	25.3	20.8	16	17	32.7	19
		浸漬後の形状	○	○	○	○	○	△	○
	圧縮永久歪	(%)	51	-	-	54	75	50	-

【0152】

(比較例1) [ブロック共重合体2A40AN6.5の物性]

製造例1-2で得られたブロック共重合体(2A40AN6.5)45gを、220℃に設定したプラストミル「MODEL 20C200」(東洋精機(株)製)を用いて100rpmで15分間溶融混練した。得られた塊状のサンプルを220℃で熱プレス成形し、直径30mmおよび厚さ12mmの圧縮永久歪み評価用の円柱状成形体を得、得られた成形体について、圧縮永久歪と硬度を測定した。また、同様に熱プレス成形し、厚さ2mmのシート状成形体を得、得られたシート状成形体を用いて低温脆化温度、耐油性および引張特性を測定した。結果は表1に示す。

【0153】

(比較例2) [ブロック共重合体3A20AN6.8の物性]

製造例2-2で得られたブロック共重合体(3A20AN6.8)45gを、220℃に設定したプラストミル「MODEL 20C200」(東洋精機(株)製)を用いて100rpmで15分間溶融混練した。得られた塊状のサンプルを220℃で熱プレス成形し、直径30mmおよび厚さ12mmの圧縮永久歪み評

価用の円柱状成形体を得、得られた成形体について、圧縮永久歪と硬度を測定した。また、同様に熱プレス成形し、厚さ2mmのシート状成形体を得、得られたシート状成形体を用いて低温脆化温度、耐油性および引張特性を測定した。結果は表1に示す。

【0154】

(比較例3) [ブロック共重合体3A50AN6の物性]

製造例3-2で得られたブロック共重合体(3A50AN6)45gを、220℃に設定したプラストミル「MODEL 20C200」(東洋精機(株)製)を用いて100rpmで15分間溶融混練した。得られた塊状のサンプルを220℃で熱プレス成形し、直径30mmおよび厚さ12mmの圧縮永久歪み評価用の円柱状成形体を得、得られた成形体について、圧縮永久歪と硬度を測定した。また、同様に熱プレス成形し、厚さ2mmのシート状成形体を得、得られたシート状成形体を用いて低温脆化温度、耐油性および引張特性を測定した。結果は表1に示す。

【0155】

(比較例4) [ブロック共重合体3A50AN6.5の物性]

製造例3-2で得られたブロック共重合体(3A50AN6.5)45gを、220℃に設定したプラストミル「MODEL 20C200」(東洋精機(株)製)を用いて100rpmで15分間溶融混練した。得られた塊状のサンプルを220℃で熱プレス成形し、直径30mmおよび厚さ12mmの圧縮永久歪み評価用の円柱状成形体を得、得られた成形体について、圧縮永久歪と硬度を測定した。また、同様に熱プレス成形し、厚さ2mmのシート状成形体を得、得られたシート状成形体を用いて低温脆化温度、耐油性および引張特性を測定した。結果は表1に示す。

【0156】

(比較例5) [ブロック共重合体3A50AN6、3A20AN6.8、2A40AN6.5及び滑剤と無機充填剤の混合物の物性]

製造例1-2で得られたブロック共重合体(3A50AN6)18g、製造例2-2で得られたブロック共重合体(3A20AN6.8)18g、製造例3-

2で得られたブロック共重合体（2A40AN6.5）9g、をまず220℃に設定したプラストミル「MODEL 20C200」（東洋精機（株）製）を用いて100 rpmで5分間溶融混練し、滑剤（日本油脂株式会社製アルフローH-50ES）0.05gと無機充填剤（日本エロジル株式会社製エロジルR 972）2.2gを投入した後10分間溶融混練した。得られた塊状のサンプルを220℃で熱プレス成形し、直径30mmおよび厚さ12mmの圧縮永久歪み評価用の円柱状成形体を得、得られた成形体について、硬度を測定した。また、同様に熱プレス成形し、厚さ2mmのシート状成形体を得、得られたシート状成形体を用いて低温脆化温度、耐油性および引張特性を測定した。結果を表1に示す。

【0157】

表1（実施例1～4および比較例1～5）の結果から明らかのように、実施例1、2、3で示した本発明のブロック共重合体にコア・シェル粒子を導入された組成物からなる成形体は、比較例1、4に示したブロック共重合体単独だけの成形体よりも良好な引張特性、圧縮永久歪、耐油性を維持して、引張特性の弾性率と低温特性が非常に良好であることがわかる。加えて、実施例4で示したコア・シェル粒子、滑剤および無機充填剤を導入することで、比較例1～5よりも引張特性の弾性率と低温特性が著しく良好な材料であることがわかる。

【0158】

【発明の効果】

本発明に使用するブロック共重合体とコア・シェル粒子からなる組成物は、柔軟性に富み、圧縮永久歪、成形加工性、耐油性と低温特性および機械物性に非常に優れていることがわかる。また、本発明のブロック共重合体に、コア・シェル粒子と滑剤および無機充填剤と組み合わせることにより、柔軟性に富み、耐油性、機械物性、成形加工性、低温特性に優れ、特に引張特性の弾性率が著しく良好な新規の組成物が得られる。さらに本発明に使用するブロック共重合体の組成物は、耐油性、低温特性、機械特性にとくに優れることから、自動車用、家庭用電気製品用または事務用電気製品用成型品に好適に使用することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、柔軟性に富み、成形加工性に優れ、機械物性に非常に優れ、且つ低温特性と耐油性を併せ持つアクリル系ブロック共重合体とコア・シェル粒子からなる組成物を用いた自動車用、家庭用電気製品用または事務用電気製品用成形品を提供する。

【解決手段】 組成物全体において、(A) アクリル系ブロック共重合体50～90重量%と、(B) ポリオルガノシロキサンゴム、又はポリオルガノシロキサンゴムとアクリル酸アルキルゴムの混合物を主成分とするコア、及びメタアクリル酸アルキル、アクリル酸アルキル、スチレンからなる群より選ばれる少なくとも一つの単量体を主成分とする重合体をシェルとしたコア・シェル粒子50～10重量%からなる組成物。

【選択図】 なし

特願 2003-091118

出願人履歴情報

識別番号

[000000941]

1. 変更年月日 1990年 8月27日

[変更理由] 新規登録

住所 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
氏名 鐘淵化学工業株式会社